

Rec'd PCT/PTO 02 JUL 2004

PST/JP 03/00086

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIPO 08.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-005388

[ST.10/C]:

[JP2002-005388]

出 願 人

Applicant(s):

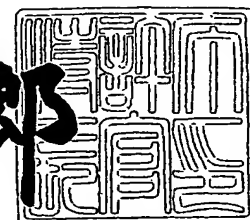
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3008101

【書類名】 特許願

【整理番号】 004098

【提出日】 平成14年 1月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/78
C08G 63/60

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市玖波4丁目13-5

 【氏名】 渡部 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル系ポリマーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機と、その出口に接続されたスタティックミキサーより構成される反応装置に、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と1種以上の環状エステル類（B）を連続的に供給し、ポリマー（A）に環状エステル類（B）を開環重合させて共重合体（C）を得ることを特徴とするポリエステル系ポリマーの製造方法。

【請求項2】 ポリマー（A）が結晶性芳香族ポリエステルである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 環状エステル類（B）が、ラクトン類である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 ラクトン類がε-カプロラクトンである請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 環状エステル類（B）の反応率が、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機通過後、スタティックミキサー通過前において75モル%以下であり、スタティックミキサー通過後において75モル%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機と、その出口に接続されたスタティックミキサーより構成される反応装置を使用して、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）に1種以上の環状エステル類（B）を開環重合させて共重合体（C）を得るポリエステル系ポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヒドロキシ酸の分子間脱水環状エステルであるジラクタイドまたはジグリコラ

イドをモノマーとして使用したホモポリマー、分子内環状エステルであるラクトン
をモノマーとして使用したホモポリマー、及びこれらのモノマーの共重合体（
以下、これらを単にポリエステル系ポリマーと云う）は、光、熱、酵素等によっ
て分解され、自然への還元サイクルに取り込まれるため、安全性並びに環境汚染
防止の観点から、生分解性ポリマー材料として多くの研究が為されている。

ジラクタイドまたはジグリコライドのホモポリマーの製造方法に関しては、従
来から大別して2通りの製造方法が知られている。即ち、対応するヒドロキシカ
ルボン酸から直接、脱水重縮合してポリマーを製造する方法と、一旦ヒドロキシ
酸の脱水環状エステルを合成し、これを開環重合してポリマーを製造する方法で
ある。

前者の直接重縮合法によると、分子量4,000以上のポリマーを得る事は難
しく（C. H. Halten著、"Lactic Acid" 226頁、Ver
iag Chemie、1971）、反応操作条件の検討により高分子量化を図
っても、特公平2-52930号公報に見られるように分子量20,000程度
が限界であった。このため、更なる高分子量ポリマーの製造が必要とされる場合
には、後者の環状エステルの開環重合法が用いられてきた。

【0003】

また、これらラクタイド類またはラクトン類を使用したポリエステル系ポリマ
ーの連続製造方法に関しては、芳香族ポリエステルとラクトン類を使用した連続
製造方法が特開昭61-261124、61-283619、61-28792
2号公報に開示されている。

これらは、いずれもニーダーまたはエクストルーダーのようなスクリュウまた
はパドル型の攪拌翼を反応器内部に有し、動的攪拌機による攪拌により、反応系
を攪拌し、かつ内容物のポリマーを順次原料仕込口から製品取り出し口に移送す
るものである。これらの技術は、短時間に反応を終了させることが可能であるこ
とを開示している。しかしながら、このような動的攪拌機による混合操作は、高
粘度化した反応終期の剪断発熱による温度上昇を防止しえず、逆にこれを回避す
るために攪拌速度を低下させる場合には初期の混合不良が懸念される。加えて、
ここに記載されたような短時間で反応を終了させるためには、必然的に反応温度

を上げたり、触媒量を増やす等の操作が必要であるので、同様の問題に加えて、ポリエステル系ポリマーの耐水性に悪影響を与える。

【0004】

またラクタイド類からのポリエステル系ポリマーの連続製造方法に関しては、特開平5-93050号公報には、複数の攪拌槽を直列につなぎ、これに反応原料を連続的に供給することによって最初の反応槽から最終反応槽までの滞留時間を反応時間とする連続重合を行う、いわゆるCSTR連続製造法が開示されている。しかしながらこれらはいずれも動的攪拌器を用いる反応装置であり、ラクタイド類またはラクトン類から高分子量のポリエステル系ポリマーを連続的に製造する際に問題となる反応物の高粘度化に起因する均一攪拌の困難さ及び除熱の困難さに関しては、解決策を開示もしくは示唆するものではなかった。

【0005】

即ち、前記各技術に開示されているラクタイド類からのポリエステル系ポリマーの製造方法を追試しても、生成ポリマーの分子量の増大にともない、ポリマー粘度は1万～数10万ポイズと非常な高粘度領域まで上昇し、通常の攪拌器では攪拌が困難となるばかりか、反応内容物を取り出すことさえ困難となる。また強力な攪拌器を用い、かつ攪拌翼を工夫して反応系を攪拌しても、反応内容物は攪拌翼の回転に従った層流に近い動きとなり、系内全体を均一に混合することは困難である。

また環状エステルの開環重合は発熱を伴うため、高粘度化に伴う均一攪拌の困難さによって反応槽内の温度コントロールが困難になり、反応が暴走したり、ポリマー中の温度分布が生じ、局所加熱による品質の劣化が起こる。

【0006】

特開平7-26001および特開平7-149878号公報に記載されているように、これらの問題点を解決する為、動的攪拌機のないスタティックミキサー(SM)が使われ始めてきたが、管内に固定された可動しないミキシング・エレメントにより、流れを分割・転換・反転を繰り返す構造の為、流体自身への抵抗が非常に大きい。すなわち、反応系の圧力損失が非常に大きくなり、反応器やポンプ等の設計が難しくなる。しかも、この吐出圧の上限により生産能力の低下が

発生する。

また、SMの場合、混合すなわち剪断力をコントロールすべき可動部がない為、ある特定の運転条件のみにしか最適設計ができず、これ以外の場合、すなわち殆どの運転条件では、混合のコントロールができない為、常に一定以上の混合不良、熱分布を持ったまま運転せざるを得ない。

さらに、高い圧力損失を低下させる為に、SMの口径すなわち流体が通る断面積を大きくした場合、この混合不良及び熱分布は極めて大きくなる。混合不良は運転開始から排出される製品の物性が安定するまでにかかる時間、目的の反応率に到達させるための滞留時間を長期化させ、製品の性状が安定しない原因となる。

【0007】

これを回避する為、SMをループ式連続反応装置として使う場合があるが、ループを増せば混合効果は増すが、その分だけ反応器内の滞留時間分布が大きくなり、長時間の受熱によるポリマーの分解・着色の品質劣化は避けられない。特に水酸基および／またはエステル結合を有するポリマーと環状エステル類との共重合体の製造においては分子量分布が広がり、さらにはエステル交換反応等の進行により各ブロックのセグメント長の均一性が低下し、これはDSCによる結晶ピークをブロードにする等の悪影響を与える。又、ループ部の流量が増える為、設備が巨大化し、設備費が非常に高くなり実用的ではない。

【0008】

一方、初期の混合に関する問題を回避するために、溶剤等を用いて予め均一な溶液を用意するか、あるいは攪拌機を有する攪拌式反応槽による予備重合する方法が提案されているが、固体、あるいは取り扱い温度において高粘性液体であるポリマー原料と環状エステル類を混合する場合、加熱状態において長時間処理する必要があり、反応の進行により前述のループ式連続反応装置と同様の問題を回避し得ない。

【0009】

特にこれらの環状エステルから製造されるポリエステル系ポリマーは、生分解性に優れるという特性を有する反面、酸、アルカリ、あるいは水による加水分解

を受け易く、熱によっても容易に分子量の低下をきたす性質を有している。例えば、GUPTAM, C, Colloid Polym. Sol. (DEU) 260 (3) 308-311, 1982には、空气中に於ける昇温熱重量分析により、ジラクタイトのホモポリマーの熱分解速度の研究例が報告されているが、密封された反応容器内に於いてさえ、250℃以上の高温下では加速された分子量の低下が起こる。

加えて、このジラクタイトのホモポリマー及びコポリマーは、高温暴露により着色が進行するという性質をも有している。即ち、これらの環状エステルを使用した従来の製造方法では、ポリマーの高分子量化に伴う高粘度化の為に、均一な混合が妨げられ、その結果として局部加熱による部分変質を生じ、品質の低下を来す問題点があり、小規模な研究室での実験ではともかくも、大規模な工業生産にはより好ましい製造方法が求められていた。

【0010】

このように、ポリエステル系ポリマーを製造する際、反応系が高粘度になるために均一攪拌が困難になり熱分解、着色等が発生したり、生成ポリマーの品質低下や高い圧力損失による生産能力の低下などが起こることがあった。また原料である水酸基および／またはエステル結合を有するポリマーと環状エステル類との反応初期における混合が困難であるために、経済的に不利なプロセスを余儀なくされていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高分子量のポリエステル系ポリマーを工業的に製造する際に問題となる反応物の高粘度化に起因する均一混合の困難さ、高粘性原料と低粘性原料の均一混合の困難さ、除熱の困難さ及び高い圧力損失による生産性の低下を解決し、優れた品質のポリエステル系ポリマーを連続的に製造する製造方法を提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上述した問題点に鑑み、水酸基および／またはエステル結合を

有するポリマー、環状エステル類、およびこれらの反応生成物であるポリエステル系ポリマーの攪拌・混合方法、圧力損失を低下させる方法、更にその連続製造方法について鋭意検討した結果、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機と、その出口に接続されたスタティックミキサーより構成される反応装置を用いることにより、重合液の粘度が高くても、反応内容物の良好な混合が可能で、効率的に重合熱を除去でき、低い圧力損失で安定な運転ができ、分解や着色の無い高分子量のポリマーを高品質、高効率、かつ、高生産性で得られる事を見出して本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 3 】

即ち、本発明の第1は、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機と、その出口に接続されたスタティックミキサーより構成される反応装置に、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と1種以上の環状エステル類（B）を連続的に供給し、ポリマー（A）に環状エステル類（B）を開環重合させて共重合体（C）を得ることを特徴とするポリエステル系ポリマーの製造方法を提供する。

本発明の第2は、ポリマー（A）が結晶性芳香族ポリエステルである本発明の第1に記載の製造方法を提供する。

本発明の第3は、環状エステル類（B）が、ラクトン類である本発明の第1又は2に記載の製造方法を提供する。

本発明の第4は、ラクトン類がε-カプロラクトンである本発明の第3に記載の製造方法を提供する。

本発明の第5は、環状エステル類（B）の反応率が、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機通過後、スタティックミキサー通過前において75モル%以下であり、スタティックミキサー通過後において75モル%以上であることを特徴とする本発明の第1～4のいずれかに記載の製造方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明では、共重合体（C）をポリエステル系ポリマー（C）又は単にポリマー（C）ともいう。

始めに本発明で用いられる反応装置について説明する。本発明で言う 2 軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機（攪拌混合機（I）という）とは、少なくとも原料供給口、溶融状態のポリマーを排出する排出口を有し、管状もしくはこれを並列に組み合わせた容器内に設置された 2 軸以上の攪拌軸がそれぞれモーター等の動力部に接続され、攪拌軸がそれぞれ、同方向あるいは異方向に回転することにより攪拌を行なう装置を言う。その形状等は特に限定されるものではないが、装置は縦、斜め、または横に設置して用いられ、横に設置される場合は気相部を有するよう設計されたものであってもよい。攪拌軸には混合を行なうためのパドル等の攪拌翼が設置されており、例えば、パドル先端部と他の攪拌軸および管壁との隙間が厳密に調整されたもの、いわゆるセルフクリーニング能力を有するものが好ましい。

【 0 0 1 5 】

攪拌混合機（I）の具体的例としては、まず 2 軸以上の押出機が挙げられ、好ましくは 2 軸押出機で、同方向乃至は異方向回転型 2 軸押出機である。特に好ましくは同方向回転噛み合い型 2 軸押出機である。押出機のスクリュウ長（L）と径（D）との比 L/D 等は特に限定されるものではない。このような押出機は、例えば、スクリュウ型パドルが固定された軸部分とニーディングディスク型パドルが固定された軸部分が複数個組み合わされて構成されている。スクリュウ型パドルは主に径内の物質を移送する役目と混合能力を有し、ニーディングディスク型パドルは混合能力と場合により固体状の原料にせん断をかけることにて発熱、溶融させる能力を有する。ニーディングディスク型パドルは、軸と直角方向の断面が例えば凸レンズ形あるいは擬三角形以上の多角形であり、柱状のフラットパドルあるいは場合により若干のねじりを加えたヘリカルパドルである。

他の具体的例としては、栗本鐵工所製 KRC ニーダーのように本質的に混合機能に特化した混練機が挙げられる。これらの混練機は、一般に押出機と同様に、スクリュウ型パドルとニーディングディスク型パドルが組み合わされ、特にニーディングディスク型パドルが主に組み合わされる。これらの混練機は内容積を大きくすることが可能である一方、 L/D は 20 以下で用いられることが多い。原料が固体である場合には、別途加熱溶融させて本装置に供給することが好ましい。

さらに他の具体的例としては、表面更新型の重合装置を用いても差し支えない。具体的には日立製作所製めがね翼重合装置、格子翼重合装置、三菱重工製SCR、New SCR、住友重機械工業製パイポラック等が挙げられる。

【0016】

これらの攪拌混合機（I）は気相部を有する状態で通常使用されるが、本発明においては未反応環状エステル類（B）のショートパスが懸念されるため、満液状態で操作するか、あるいは後述するスタティックミキサーを含めた滞留時間の内に占める攪拌混合機（I）内での滞留時間を短くすることによりその影響を低減できる。また攪拌混合機（I）自体を斜めに設置し、排出口付近の気相部を積極的に無くする方法を用いてもよい。原料が固体である場合には別途加熱溶融させて本装置に供給することが好ましい。

【0017】

本発明で言うスタティックミキサーとは、動的攪拌機を有する混合装置に対して、可動部分の無い、即ち動的攪拌機のない静的混合装置のことを言う。より具体的には、スタティックミキサーは、通常、管と管内に固定された可動部分の無いミキシング・エレメントからなり、これにより、流れを分割し、かつ流れ方向を転換または反転させ、流れを縦方向、横方向に分割・転換・反転を繰り返すことにより流体を混合する混合装置のことである。スタティックミキサーの種類によっては、管外周部に熱交換の為にジャケットが備えられているものもあり、またミキシング・エレメント自体に熱媒体を通す熱交換の為にチューブが備えられているものもある。

本発明においては、原料液をポンプ等によってこのスタティックミキサーに供給し、スタティックミキサーを反応装置として用いる他、原料もしくは生成ポリマーの混合の為に用いる。

【0018】

熱分解性を有するポリエステル系ポリマー（C）の製造においては、樹脂粘度が10,000ポイズを越えるような高粘度領域では、重合熱はもとより、攪拌剪断応力により発生する攪拌熱の発生が激しく、動的攪拌ではその攪拌部に於ける局所的発熱が著しくなる為、剪断応力が小さく、しかも均一に作用するスタテ

ミックミキサーの使用が特に好ましい。

またスタティックミキサーは、通常管状であり、複数のスタティックミキサーを直列に連結し、不活性ガス雰囲気下で仕込み口から、原料や攪拌混合機（I）で生成した低分子量共重合体を連続的に供給し、反応物がスタティックミキサー内を連続的に移動することにより、反応を連続的に、しかも外部大気に全く触れることなく行うことができる。従って、仕込みから、反応、ポリマーの脱低沸による未反応モノマー（B）やそのオリゴマーや必要に応じて用いられる溶剤の回収、及びポリマーのペレット化までを連続的に行なうことが出来る。

これは従来のバッチ式反応装置による製造では得られない利点であり、特に酸素、水分、あるいはポリマーによっては更に光により分解する分解性ポリマーの製造に極めて適した製造方法である。即ち、動的攪拌のみでは、高粘度ポリマーの均一混合性を上げるべく攪拌動力を増せば増すほど攪拌熱も増加し、ポリマーの分解が進行する結果となるが、本発明は、攪拌混合機（I）と、その出口に接続された静的混合機（スタティック・ミキサー）の使用により、この問題が解決された。

【 0 0 1 9 】

またスタティックミキサーは、管外部に熱交換器を設けて、反応器内の温度を制御することができる。また更に内部のミキシングエレメント自体に媒体を流し、より広い熱交換面積を得ることにより、より効率的に反応装置内の温度を制御することができる。

本発明に用いられるスタティックミキサーは、具体的には、例えばスルザー（Sulzer）式スタティックミキサー、ケニックス（Kenics）式スタティックミキサー、東レ式スタティックミキサー等が好ましく用いられる。重合発熱量の高いポリマーの製造や特に高粘度になる生分解性ポリエステル系ポリマーの製造には、スタティックミキサーのミキシング・エレメント自体に、熱交換の為の媒体流路を組み込んだスルザー式のSMRタイプが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

また混合効率は流体の線速度に比例する。十分な混合効果を得る為のミキシング・エレメントの数は、反応液の粘度により決定され、その場合、スタティック

ミキサー中の反応液のレイノルズ数 $Re = DU\rho/\mu$ (D : 管内径 (cm)、 U : 管内流速 (cm/sec)、 ρ : 密度 (g/cm^3)、 μ : 粘度 ($g/cm \cdot sec$)) が、一般的な粘度では 10^3 以上であることが好ましい。

しかしながら、本発明は極めて高粘度の重合反応であるので、むしろスタティックミキサーによる流れの反転ないしは方向の転換の効果が重要となり、スタティックミキサー中のミキシング・エレメントの数は、必ずしも Re 数 10^3 以上の条件により設定する必要はなく、用いるスタティックミキサーの形式によって異なる。それ故、本発明に用いるスタティックミキサーはミキシング・エレメントを組み合わせて構成することが可能であり、ミキシング・エレメントの総数は、特に限定する必要はないが、一般に 5～40 ユニット、多くの場合 10～25 ユニットである。

【0021】

本発明で用いられる反応装置は、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機（攪拌混合機（I））およびスタティックミキサーより構成される。

スタティックミキサー自身は移送能力を持たないので、物質の移送は2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機の送り能力や、必要に応じて反応途中、反応後の反応混合物、ポリエステル系ポリマーの移送にはギヤポンプ、プランジャーポンプ等のポンプ類や、加熱溶融する機能をも有する1軸あるいは2軸以上の攪拌軸を有する押出機は必須である。

また原料が固体である場合には、攪拌混合機（I）内部にて加熱溶融（または環状エステルとの溶解）させるか、あるいは別途押出機等により加熱溶融した後、攪拌混合機（I）に供給する。

【0022】

次に本発明で用いられるポリエステル系ポリマー（C）の重合成分について説明する。

本発明で用いられる環状エステル類（B）としては、ヒドロキシカルボン酸の分子間環状エステルとラクトン類が挙げられる。

ラクトンとは、分子内環状エステル構造を有するものを言い、具体的には、 ϵ -カプロラクトン、 α 、 α -ジメチル- β -プロピオラクトン、ドデカノラクト

ン、 β -プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、3-アルキルバレロラクトン、 β , β -ジアルキルバレロラクトン、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸のラクトン、イソクマリン、クマリン、ヒドロシクマリン、フタライド等である。これらの内、 ϵ -カプロラクトンが好ましく用いられる。

本発明では、環状エステル類 (B) と同様にラクタム類も使用可能であり、環状エステル類 (B) とラクタム類の混合物も使用可能である。ラクタム類とは、分子内環状アミド構造を有するものを言い、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの内、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム等が好ましく用いられる。

環状エステル類 (B) やラクタム類は単独で開環重合させ、ポリエステル系ポリマーを製造させることができるが、1種以上のヒドロキシカルボン酸の分子間環状エステルと共重合させることも出来る。その場合、分子間環状エステルとラクトンの重合比率は、目的とするポリマーにより種々変えることができるが、分子間環状エステルとラクトンの組み合わせを種々選定することによって、互いに好ましい性質を付加させることができる。重合後の環状エステル類の結晶性を低下させ、調整するのに特に有用である。

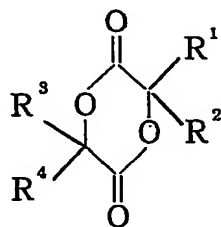
【0023】

ヒドロキシカルボン酸の分子間環状エステルとは、同一又は異なる種類の二分子のヒドロキシカルボン酸が分子間で脱水環状エステル化したものである。代表的なものは例えば、下記一般式1で表される。

【0024】

【化1】

一般式1



【0025】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は互いに同一又は異なってもよく、各々水素原子、メチル基又はエチル基を表す。)

【0026】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、エチルグリコール酸、ジメチルグリコール酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシイソ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシ β -メチル吉草酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

同一ヒドロキシカルボン酸の環状エステルとしては、例えば、ジグリコライド(即ち、1,4-ジオキサーシクロヘキサン-2,5-ジオン、単にグリコライドともいう。)、ジラクタイド(即ち、1,4-ジオキサー3,6-ジメチルシクロヘキサン-2,5-ジオン、単にラクタイドともいう。)、ジ(エチルグリコライド)、ジ(ジメチルグリコライド)、またL-乳酸またはD-乳酸が各々、二分子間で環状エステル化したL-ジラクタイド、D-ジラクタイド、D, L-乳酸の二分子が環状エステル化したD, L-ジラクタイド、L-乳酸またはD-乳酸の一分子ずつが環状エステル化したMESO-ジラクタイド等のジラクタイド類が挙げられる。

異なるヒドロキシカルボン酸の環状エステルとしては、例えば、メチルグリコライド、 α , α -ジメチルグリコライド、トリメチルグリコライド等が挙げられる。

本発明に用いられる分子間環状エステルは目的とするポリマーの特性により選定され、かつ2種以上組み合わせて用いることが出来る。例えば、ジラクタイドとジグリコライドのコポリマーとしてジラクタイドを用いる場合であっても、単にジラクタイドとしてL-ジラクタイドまたはD-ジラクタイドのみを用いるのではなく、L-ジラクタイド、D-ジラクタイド、D, L-ジラクタイド、MESO-ジラクタイドから選ばれる2種以上のジラクタイドをジグリコライドに組み合わせることによって、樹脂の結晶性の観点から成形性や透明性、耐熱性において、より好ましい樹脂特性を実現できる。

【 0 0 2 7 】

環状エステル類（B）の仕込み方法としては、液状であれば室温以上、固体であれば液化する温度にまで加熱溶融し、プランジャーポンプ、ギヤポンプ等を用いて反応器へ移送される。

環状エステル類（B）の加熱は予め加熱が可能なタンク内にて行なわれてもよいし、一般的に用いられうる熱交換器等を用いてもよい。例えば後述するポリマー（A）が融点もしくは軟化温度を有する場合にはその温度以上に加熱することが好ましいが、溶解性が良好であり、ポリマーの固化が発生しない場合においては、ポリマーの融点よりも30℃低い温度でも実施し得る。具体的には125～300℃、より好ましくは150～250℃である。

このように加熱された環状エステル類（B）は、反応初期を含む2ヶ所以上に、スタティックミキサーや配管などを使用して、分散して仕込んでも差し支えない。

環状エステル類中の酸素、水分は、予め除去しておくか、除去した後も乾燥状態に維持させることが好ましく、減圧、不活性ガスパージ、蒸留、吸着等の通常用いられる方法で低減させることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明に用いられる、水酸基及び／またはエステル結合を有するポリマー（A）とは、少なくとも水酸基を有するポリマー又は少なくともエステル結合を有するポリマーである。

水酸基を有するポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、セルロースエーテルが挙げられ、これらを用いた場合はグラフト系重合に近い重合体を得られ易く、ポリオキシアルキレンエーテルではブロック系重合に近い重合体を得られ易い。

またエステル結合を有し、水酸基を有しないポリマーとしては、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／エチレン共重合体、ポリアクリレート、ポリアクリレート系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられる。

エステル結合を有し、水酸基を有しないで、末端にカルボキシル基を有するポリマーとしては、ポリエステルアミド、脂肪族ポリエステル、脂環族ポリエステル

ル、結晶性芳香族ポリエステル、結晶性芳香族を主成分とするポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

末端水酸基が存在しない場合、反応速度が非常に遅いため、エステルの一部を加水分解せしめるための微量の水分もしくは促進剤としての添加物（アルコール等）の添加が好ましい（このような添加物としては後述の分子量調整剤が使用できる）。

水酸基及びエステル結合を有するポリマーとしては、部分エステル化セルロースエステル、ポリエステルアミド、脂肪族ポリエステル、脂環族ポリエステル、結晶性芳香族ポリエステル、結晶性芳香族を主成分とするポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

これらは2種以上混合して使用することができる。この中で特に結晶性芳香族ポリエステルが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステルとは、主にテレフタル酸、イソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸等から1種以上選択される芳香族ジカルボン酸、及び／又は4-ヒドロキシ安息香酸もしくは6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、とエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサングリコール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、キシリレングリコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールから1種以上選択される脂肪族ジオールとから構成される。少量成分として、4-アミノ安息香酸等が含まれていてもよい。

結晶性芳香族ポリエステルは、融点または軟化点が180℃以上であることが好ましい。具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、これらを中心に構成されるポリエステル系エラストマーが挙げられる。

またジカルボン酸成分として、全ジカルボン酸成分中のモル分率として10モル％を超えない範囲で、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸から選択される脂肪族ジカ

ルボン酸を用いてもよい。

このような結晶性芳香族ポリエステルは、環状エステル類や溶剤類への溶解が困難であり、均一溶液を調製するためには特に長時間、高温下で加熱する必要がある、本発明の方法を用いることにより改善されうる。

本発明に係るポリマー（A）としては、これらのポリマーまたはこれらの2種以上の混合物を特に制限なく用いることができる。

ポリマー（A）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは5,000～300,000、さらに好ましくは重量平均分子量10,000～200,000である。

特に、重量平均分子量が20,000を超える場合には、圧力損失が上昇する問題がより顕著に表れるために、本発明の効果をより大きく発現し得る。

【0029】

ポリマー（A）の熔融粘度としては、仕込み混合条件（温度、剪断速度等）において好ましくは5,000～500,000ポイズ、好ましくは10,000～200,000ポイズである。

セルロースエステルでは、相溶性の点から、含有水酸基の43～65%がエステル化されているものが好ましい。

結晶性芳香族ポリエステル末端等に存在する水酸基量、カルボン酸量、又は分子量は得られる共重合体のブロック性に影響を与える。しかし、開環重合とエステル交換反応は何れも末端水酸基の量に影響を受け、それぞれの反応の温度依存性、末端水酸基次数等が近いため、むしろ開環重合に大きな影響を与える環状エステル濃度を反応の初期および終期で調整する方法や、触媒種等により調整する方法が好適である。従って特に制限されない。

【0030】

本発明は、重合触媒の存在下でも実施し得る。重合触媒としては、塩化チタン、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトラエチル等のチタン系化合物；塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ、2-エチルヘキサン酸スズ等のスズ系化合物；塩化亜鉛、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、ジエチル亜鉛等の亜鉛化合物；アルミニウム

化合物；マグネシウム化合物；バリウム化合物；ジルコニウム化合物；ゲルマニウム化合物等であり、これらは単独或いは組み合わせて用いることができ、その添加量は、ポリマー（A）と環状エステル類（B）の合計に対して重量比率で、通常0.001～1.0%であり、更に好ましくは、0.01～0.1%の範囲である。

【0031】

ポリマー（A）の反応器への仕込み方法は特に制限されない。仕込み温度は、反応温度付近、特に固体状ポリマーの場合には融点もしくは軟化温度から融点もしくは軟化温度より50℃高い温度までの温度範囲、より好ましくは融点より5℃高い温度から20℃高い温度までの温度範囲から選択される温度、具体的には、125～300℃、より好ましくは180℃～260℃である。

装置としては1軸、或いは2軸以上の攪拌軸を有し、加熱、移送することが可能な装置である押出機等が用いられる。さらに仕込み精度を向上させるために押出機出口にギヤポンプ等を設置してもよい。また、別途ポリマー（A）の重合反応直後に、溶融状態を保ったまま、反応器へ移送し用いてもよい。

原料ポリマー（A）は、通常用いられる乾燥機等を用い、減圧または通気下にて樹脂中の水分量を少なくとも1,000ppm以下、好ましくは100ppm以下に低減させ、さらに必要であれば窒素等不活性ガスによる置換を行い酸素濃度を低減させると同時に水分の再吸着を防止することが好ましい。

【0032】

本発明による効果は、ポリマー（A）／環状エステル類（B）の仕込み混合条件における粘度比が100,000を超える場合、特に1,000,000を超える場合に顕著に発現する。一般にこの粘度比が大きいと混合がより困難となり、また得られるポリエステル系ポリマー（C）の粘度も高粘度となる傾向があるため、実質的に混合効率の向上と圧力損失の低減とを両立しがたい。仕込み混合条件における粘度比は、せん断速度、温度等を考慮し、反応初期のそれぞれの粘度から求められる。

【0033】

ポリマー（A）と環状エステル類（B）の仕込み比率は、目的とする共重合が

リマーの性質によって異なるが、環状エステル類 (B) とポリマー (A) の共重合において環状エステル類 (B) / ポリマー (A) の重量比率は、通常は、99 / 1 ~ 1 / 99、好ましくは 5 / 95 ~ 75 / 25、更に好ましくは 10 / 90 ~ 50 / 50 である。

重合反応温度は、用いる原料により異なるが、環状エステル類 (B) が環状エステルを含む場合には 125 ~ 200℃、より好ましくは 150 ~ 190℃ である。環状エステルがラクトン類のみにより構成される場合には、150 ~ 300℃、より好ましくは 180 ~ 250℃ である。また、ポリマー (A) の融点もしくは軟化温度より 15℃ 低い温度 ~ 50℃ 高い温度、より好ましくは軟化温度もしくは融点 ~ 20℃ 高い温度である。具体的には 125 ~ 300℃、より好ましくは 150 ~ 260℃ である。特に、結晶性芳香族ポリエステルを用いる場合には 180 ~ 300℃、より好ましくは 225 ~ 260℃ である。

【0034】

環状エステル類 (B) の反応率は任意に設定し得るが、該反応率が高い場合には環状エステル類 (B) の重合速度が低下する一方でエステル交換等の反応が進行するため、特に結晶性芳香族ポリエステルをポリマー (A) として使用する場合には融点低下等の変化に注意する必要がある。好ましい反応率は 75 ~ 99 モル % であり、より好ましくは 90 ~ 97.5 モル % である。

滞留時間 (反応時間) は、用いる原料および比率、反応温度、目標とする反応率により変化するが、一般に 0.2 ~ 10 時間、より好ましくは 0.5 ~ 5 時間、さらには 0.5 ~ 2 時間である。

系内の最大反応圧力は 2 ~ 200 kg / cm²、好ましくは 2 ~ 50 kg / cm²、さらに好ましくは 2 ~ 20 kg / cm² である。ただし、攪拌混合機 (I) に関しては内容物および揮発成分の漏洩が問題にならない場合において、高い圧力に保っても差し支えない。

また、本発明において、特に攪拌混合機 (I) 通過後、スタティックミキサー通過前において、好ましい環状エステル類の反応率は 75 モル % 以下である。より好ましくは 50 モル % 以下、さらには 30 モル % 以下である。反応率が高いと攪拌混合機 (I) 内部でせん断による発熱が起こり、樹脂物性に悪影響を与える

【 0 0 3 5 】

本発明において使用する重合原料は、生分解性または加水分解性を有するので、酸素または水分による重合原料の分解を抑える為、乾燥させた重合原料を窒素ガス等の不活性ガスを流しながら、おのおの異なった方法にて攪拌混合機（I）に供給する。

【 0 0 3 6 】

本発明では、ポリマー（A）と環状エステル類（B）を溶剤の非存在下に塊状重合することができるが、反応液の粘度を調整する目的で、重合反応に悪影響を与えない溶剤の存在下に反応を行うこともできる。

溶剤を加えると、反応系の粘度を低下させることができる為、剪断応力の低下による均一混合の一層の向上が図れ、また反応装置中に用いるミキシング・エレメントの数を減らすことができ、混合に必要な流速を得る為の圧力を低下できるので、反応装置全体の耐圧設計を低く抑えることができる。

反応系に添加できる溶剤は、重合原料及び生成ポリマーと反応せず、重合原料及び生成ポリマーに対する溶解性が良く、かつ回収・再使用が容易な溶剤であればよい。具体的例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が好ましく用いられる。

反応系に加える溶剤量は、連続反応での定常状態では、重合原料 1 0 0 重量部に対して 2 0 重量部以下で用いることが好ましく、全反応期を通じての反応液の最高粘度を 5 0 , 0 0 0 ポイズ以下に調整することが好ましい。この範囲の溶剤量であれば、反応速度は大きな影響を受けることはなく、得られる生成ポリマーの分子量が低下することもない。

但し、連続反応での非定常状態、例えば連続反応開始時では、反応系に加える溶剤量は、重合原料のモノマー及び／またはポリマーから成る重合成分 1 0 0 重量部に対して 2 0 重量部以上の量で用いられる。これは急激な重合反応が起こらないように、溶剤で反応系を希釈して反応を開始し、以後、様子を見ながら徐々に重合成分の比率、反応温度を高めて行き、重合反応を開始する。

溶剤の添加時期は、原料仕込の段階であってもよいし、またスタティックミキ

サーの混合能力は極めて良好で、高粘度の溶液と溶剤も容易に均一に混合できるので、反応途中の発熱量が著しい重合段階で、冷却を目的に反応系に加えることもできる。

また重合後期で高分子量化した生成ポリマーにより反応液の粘度が極めて増加した時点で、反応系に添加することもできる。また反応途中で反応系中に溶剤を添加する場合には、添加する溶剤に更に重合原料のモノマー及び／またはポリマーを溶解させて、反応系に加えることもできるし、その他の添加剤、例えば、分子量調節剤、可塑剤、酸化防止剤等を溶剤に溶解させて、反応系に加えることもできる。

溶剤を加えた場合の重合反応系内の圧力は、用いる重合原料により異なるが、一般に $2 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ 、通常は 10 kg/cm^2 以下、重合反応系での滞留時間（反応時間）は一般に 0.2 ～ 10 時間である。

攪拌軸を有する塔型攪拌混合機部分は装置形状により軸シール部分等からの漏洩が無い場合においては、上記以上の圧力下操作しても差し支えない。

【 0 0 3 7 】

本発明において、モノマー（B）の反応率は 75 モル% 以上であればよく、それ以外の未反応モノマーは脱低沸装置等によって回収し、再度、原料として使用する。回収原料モノマーは連続的に原料仕込槽に戻すこともできるし、一旦クッションタンクに貯蔵し、原料モノマーとタンク内で混合してから反応に用いることもできる。

反応率が 75 モル% 以上のものであっても、残存モノマーやオリゴマーは反応性であり、製品ポリマー中に残存すると貯蔵安定性に影響を与え、またヒトに対する安全性や臭気の面からも残存モノマー、オリゴマーは好ましくない為、除去することが望ましい。

【 0 0 3 8 】

脱低沸方法としては、重合反応終了後の生成ポリマーを加熱下、減圧状態もしくはガス流通下に保つことができ、気層部より低沸分を系外に取り出すことができる方法であれば特に制限は無く、具体的な脱低沸方法としては、重合反応終了後の生成ポリマーを、反応装置に接続したプレヒーターにおいて、まずポリマー

に十分な流動性を与えることと低沸物の蒸発熱を与えることを目的に、加熱溶融させる。この際、熱交換器として、縦型多管式熱交換器や熱交換器を備えたスタティックミキサーを用いることもできる。

脱低沸装置としては、単なるフラッシュ・タンクや縦型の脱低沸装置を用いて、一段階で脱低沸を行い、残存モノマー及び／または溶剤を脱低沸させることができる。好ましくは、二段階の脱低沸槽の組合せにより脱低沸を行なう。即ち、第一段目の脱低沸装置内では真空度20～150 mmHgで脱低沸を行ない、第二段目の脱低沸装置内で更に高い真空度、例えば、0.1～20 mmHgで、脱低沸し、未反応モノマーを分離・回収する。真空装置は通常のものを使用できる。例えば第一段目にフラッシュ式脱低沸装置を用い、第二段目に薄膜式脱低沸装置を用いることができる。

【0039】

脱低沸後、ポリマーを脱低沸装置の底部からギアポンプ等により抜き出し、ペレット化することもできるし、またペント式押出機によって、ポリマーを直径0.3～3 mmの口径を有する複数の線状ポリマーとして押し出し、脱低沸装置内に連続的に供給して脱低沸することもできる。

脱低沸が終了したポリマーは、ギアポンプにて抜き出し、そのままペレット化することもできるし、必要に応じて添加剤をエクストルuder、スタティックミキサー等により混合した後、ペレット化することもできる。

【0040】

未反応モノマーは更にコンデンサーにより冷却、回収し、再度、新規原料モノマーとともに反応に供することができる。

回収された未反応モノマーは連続反応が定常状態に達した後は、連続的に原料仕込槽にリサイクルされ、連続的に反応に使用される。また分離・回収された溶剤はコンデンサーにより冷却・回収後は、溶剤タンク内に貯蔵され、必要に応じて、再使用される。

原料ポリマー(A)が生成ポリエステル系ポリマー(C)中に残存することを防ぐ為に、原料モノマー(B)の原料ポリマー(A)に対する仕込み比を多くすることが好ましく、未反応モノマー(B)は回収、再使用すればよい。連続的に

これらの脱低沸装置を用いることによって、ポリエステル系ポリマー（C）中の残存モノマー含量を1重量%以下にすることができる。

【0041】

得られるポリマー（C）は、原料ポリマーの重量平均分子量および原料の構成比率に依存するが、重量平均分子量5,000～500,000、より好ましくは10,000～300,000である。特に、重量平均分子量が20,000を超える場合には、圧力損失が上昇する問題がより顕著に表れるために、本発明の効果が顕著となる。ポリマー（C）の操作条件（温度、剪断速度）における溶融粘度は、5,000～500,000ポイズ、より好ましくは10,000～200,000ポイズである。

【0042】

また本発明では、目的に応じ、水、乳酸、グリコール酸及び他のアルコールまたはカルボン酸等の分子量調節剤（連鎖移動剤）、官能基としてカルボキシル基、水酸基および他のエステル形成性基より選択される官能基を3以上有する化合物を用い低分子量のポリマーを得ることもできる。

更に、本発明には一般に用いられる他のポリマー添加剤である酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等についても、特に制約無く、添加することができ、これらは反応途中で溶剤に溶解させて反応系に添加することができる。

また、本発明における連続反応の間、先に述べた共重合可能な成分はもとより、イソシアネート類、酸無水物、エポキシ化合物等を更に追加添加することも可能であり、ポリマーの性能を改質することができる。

【0043】

本発明は、2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機とスタティックミキサーより構成される反応装置に、環状エステル類（B）およびポリマー（A）を連続的に供給し、溶剤の存在下または非存在下に、反応物が大気中の酸素、水分に全く触れない状態で、好ましくは環状エステル類（B）のワンパス反応率75%以上で連続的に反応させ、溶融粘度500,000ポイズ以下、重量平均分子量10,000以上のポリエステル系ポリマーの連続製造方法である。

本発明は、特に2種以上のポリマー成分より構成されるブロック、グラフト共

重合体の製造に適しており、ここで製造されるポリマーは相溶化剤、接着剤、エラストマー、形状記憶性樹脂、各種成形用樹脂として多くの用途に用いられる。

【 0 0 4 4 】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

なお%及び部は、特に記載しない限り全て重量%および重量部を表す。

【 0 0 4 5 】

使用した分析、物性測定条件を下記に示す。

(1) 融点

示差走査熱量測定装置(DSC)により、JIS K 7121に従って、融解ピーク温度(T_{pm})；融解開始温度(T_{im})と溶融終了温度(T_{em})を、それぞれ融点；融点分散として求めた。実施例および比較例に記載されたそれぞれの重合後の樹脂では、ポリカプロラクトンホモポリマー又はポリカプロラクトンのブロック部分に由来する低融点ピークは全く観測されなかった。

(2) 未反応ラクトン量

島津製作所製ガスクロマトグラフGC-14Aを用い、内径3.2mm、長さ2.1mのガラス製カラムに、PEG20Mの10%/ユニポートHPSを充填したものを使用した。サンプル0.5gと内部標準物質としてジフェニルエーテル0.1gを正確に量り取り、HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)20gに溶解させた。180℃一定温度にて、窒素をキャリアーとして測定し得られた結果は内部標準法により計算し、未反応ラクトン量(重量%)を求めた。

(3) 重量平均分子量

GPCにより、標準PMMA換算により求めた。GPC測定は、カラムに昭和電工株式会社製Shodex GPC HFIP-800P、HFIP-805P、HFIP-804P、HFIP-803Pを用い、検出器に島津製作所製RID-6Aを用い、溶離液にはHFIPを使用し、カラム温度50℃、流速1.0ml/minにて行った。

(4) 原料

ポリマー(A)：ポリブチレンテレフタレート(ポリプラスチック社製、2

40℃、10/秒での熔融粘度25,000ポイズ)をホッパードライヤー(露点-40℃のエア使用)にて水分濃度40ppm以下に乾燥したものを使用した。

環状エステル類(B): ϵ -カプロラクトン

(5) 残存モノマー濃度

ϵ -カプロラクTONを所定量供給してから所定時間経過した時点より、30分毎に5回、得られたポリエステル系ポリマーのサンプリングを行い、それぞれのモノマー濃度の平均値を残存モノマー濃度とし、最大と最小の値を示した。

【0046】

(比較例1)

反応器として、日本製鋼所製2軸同方向回転噛み合い型押出機TEX30(内径32mm、L/D=42)を使用した。

上記ポリブチレンテレフタレートをスクリー式フィーダーを用いて4.8kg/時間で、上記反応器に供給した。その後、 ϵ -カプロラクTONをプランジャーポンプを使用し、ベント口より3.2kg/時間にて供給した。

反応器のスクリー配置は、ポリブチレンテレフタレート供給口直下はスクリーパドル、直後にニーディングディスクパドルを配し、ついで ϵ -カプロラクTON供給ベント口付近はスクリーパドル、その後さらにニーディングディスクパドルを配した後、最後にスクリーパドルを配するようにした。

加熱温度は供給口に近い方から190℃、220℃とし、残りのシリンダーはすべて230℃とし、スクリー回転数100rpmで反応を行なった。平均滞留時間(カーボンブラック添加着色により測定した。以下同じ)7分であった。ダイス付近の樹脂温度は253℃にまで上昇していた。

次に、得られたポリエステル系ポリマーを、ダイスからストランド状で排出し、水冷後ペレット化した。ペレットについて各種の性状や分析、物性測定を行った。結果を表1に示す。残存モノマー測定用サンプリングは ϵ -カプロラクTONを所定量供給してから1時間経過した時点より行った。

【0047】

(比較例2)

スクリー回転数を50rpm、加熱温度を供給口に近いほうから190℃、230℃とした以外は、比較例1と同様に行なった。滞留時間は10分であった。ダイス付近の樹脂温度は238℃であった。測定結果を表1に示す。

【0048】

(比較例3)

反応機として、日本製鋼所製2軸同方向回転噛み合い型押出機TEX30（内径32mm、L/D=28）を使用した以外は、比較例2と同様に行なった。

滞留時間は2.5分であった。ダイス付近の樹脂温度は230℃であった。得られたポリエステル系ポリマーは反応率が低く、ストランド状に取り出すことができなかったが、測定結果を表1に示す。

【0049】

(比較例4)

反応器として、栗本鉄工所製KRCニーダーS2（内径50mm、L/D=9）を使用した。前記ポリブチレンテレフタレートと、直径30mmの1軸押出機およびギヤポンプを用いて樹脂温度240℃にて上記反応器の原料供給口より連続的に供給した。一方、ε-カプロラク톤をプランジャーポンプによる送液と熱交換器による加熱を実施し、液温210℃になるようにし、上記反応器のベント口より供給した。原料供給速度は、ポリブチレンテレフタレート600g/時間、ε-カプロラク톤400g/時間、触媒はポリブチレンテレフタレート中に含まれるもの以外は用いなかった。

スクリー配置は、原料供給口およびベント口付近をスクリーパドルとし、他をすべてフラットタイプのニーディングディスクパドルとした。加熱温度はすべて230℃とし、攪拌回転数50rpmの条件で連続的に供給し付加反応を行なった。平均滞留時間は40分であった。ダイス付近の樹脂温度は235℃であった。次にダイスからポリマーをストランド状で排出し、水冷後カッティングして、ポリエステル系ポリマーを得た。測定結果を表1に示す。残存モノマー測定用サンプリングはε-カプロラク톤を所定量供給してから3時間経過した時点より行った。

【 0 0 5 0 】

(比較例 5)

反応器として、日立製作所製格子翼重合機（内容積 6 L）を使用した。前記ポリブチレンテレフタレート（PBT）を、直径 30 mm の 1 軸押出機およびギヤポンプを用いて樹脂温度 240℃ にて原料供給口より連続的に供給した。一方、ε-カプロラク톤（ε-CL）をプランジャーポンプによる送液と熱交換器による加熱を実施し、液温 210℃ になるようにし、原料供給口より供給した。原料供給速度は、ポリブチレンテレフタレート 5.4 kg/時間、ε-カプロラク톤 3.6 kg/時間、触媒はポリブチレンテレフタレート中に含まれるもの以外は用いなかった。

加熱温度はすべて 230℃ とし、攪拌回転数 10 rpm の条件で連続的に供給し付加反応を行なった。平均滞留時間は 45 分であった。ダイス付近の樹脂温度は 230～231℃ で安定していた。次にダイスからポリマーをストランド状で排出し、水冷後カッティングして、ポリエステル系ポリマーを得た。測定結果を表 1 に示す。残存モノマー測定用サンプリングは ε-カプロラク톤を所定量供給してから 3 時間経過した時点より行った。

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

反応器として、比較例 1 と同じ押出機 TEX 30 の出口に、スルザー社製スタティックミキサー SMX（内径 3 インチ、長さ 1200 mm）を接続して使用した。前記ポリブチレンテレフタレート（PBT）を、スクリー式フィーダーを用いて 4.8 kg/時間にて供給した。その後 ε-カプロラク톤（ε-CL）はプランジャーポンプを使用し、ベント口より 3.2 kg/時間にて供給した。

スクリー配置は、ポリブチレンテレフタレート供給口直下はスクリーパドル、直後にニーディングディスクパドルを配し、ついで ε-カプロラク톤供給ベント口付近はスクリーパドル、その後さらにニーディングディスクパドルを配した後、最後にスクリーパドルを配した。加熱温度は供給口に近い方から 190℃、220℃ とし、残りのシリンダーはすべて 230℃ とし、スクリー回転数 50 rpm で付加反応を行なった。またスタティックミキサー部分は加熱温度 230℃ とした。反応器全体の平均滞留時間は 43 分であった。ダイス付近の

樹脂温度は230～231℃で安定していた。次にダイスからポリマーをストランド状で排出し、水冷後カッティングして、ポリエステル系ポリマーを得た。測定結果を表1に示す。残存モノマー測定用サンプリングはε-カプロラク톤を所定量供給してから3時間経過した時点より行った。

【0052】

(実施例2)

反応器として、比較例4と同じニーダーS2に、ギヤポンプを介して、実施例1と同じスタティックミキサーSMXを接続して使用した。前記ポリブチレンテレフタレート、直径30mmの1軸押出機およびギヤポンプを用いて樹脂温度240℃にてニーダーS2の原料供給口より連続的に供給した。一方、ε-カプロラク톤をプランジャーポンプによる送液と熱交換器による加熱を実施し、液温210℃になるようにし、ニーダーS2のベント口より供給した。原料供給速度は、ポリブチレンテレフタレート4.8kg/時間、ε-カプロラク톤3.2kg/時間、触媒はポリブチレンテレフタレート中に含まれるもの以外は用いなかった。

スクリー配置は、原料供給口およびベント口付近をスクリーパドルとし、他はすべて送り機能を有するヘリカルタイプのニーディングディスクパドルとした。加熱温度はすべて230℃とし、攪拌回転数50rpmの条件で連続的に供給し付加反応を行なった。反応器全体の平均滞留時間は45分であった。ダイス付近の樹脂温度は230～231℃で安定していた。次にダイスからポリマーをストランド状で排出し、水冷後カッティングして、ポリエステル系ポリマーを得た。測定結果を表1に示す。残存モノマー測定用サンプリングはε-カプロラク톤を所定量供給してから3時間経過した時点より行った。

【0053】

【表 1】

表 1.

| | 残存モノマー濃度(w t %) | | | 分子量(×1000) | | 融点 T _{pm} (°C) | 融点分散 T _{em} - T _{im} (°C) |
|-------|-----------------|-----|-----|----------------|----------------|-------------------------------|---|
| | 平均値 | 最小値 | 最大値 | M _n | M _w | | |
| 実施例 1 | 2.0 | 1.9 | 2.1 | 53 | 112 | 206 | 19 |
| 実施例 2 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 54 | 114 | 205 | 20 |
| 比較例 1 | 8.8 | 8.0 | 9.9 | 42 | 105 | 215 | 18 |
| 比較例 2 | 7.2 | 6.5 | 7.7 | 45 | 109 | 211 | 22 |
| 比較例 3 | 30.0 | — | — | — | — | 221 | — |
| 比較例 4 | 2.4 | 2.1 | 2.7 | 39 | 94 | 206 | 25 |
| 比較例 5 | 3.3 | 3.0 | 3.9 | 39 | 110 | 204 | 28 |

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と1種以上の環状エステル類（B）を連続的に開環重合させて高分子量のポリエステル系ポリマーを製造する際に、反応物の高粘度化に起因する均一混合の困難さ及び除熱の困難さ、且つ圧力損失の上昇が解決され、安定して、優れた品質のポリエステル系ポリマーが連続的に製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子量のポリエステル系ポリマーを、均一混合及び除熱における問題を解決し、優れた品質のポリエステル系ポリマーを連続的に得る。

【解決手段】 2軸以上の攪拌軸を有する塔型攪拌混合機と、その出口に接続されたスタティックミキサーより構成される反応装置に、水酸基および／またはエステル結合を有するポリマー（A）と1種以上の環状エステル類（B）を連続的に供給し、ポリマー（A）に環状エステル類（B）を開環重合させて共重合体（C）を得る。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

| | |
|----------|--------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府堺市鉄砲町1番地 |
| 氏 名 | ダイセル化学工業株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.